

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-21913

(43) 公開日 平成10年(1998) 1月23日

(51) Int.Cl. <sup>9</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M	4/58		H 0 1 M	4/58
	4/02			4/02
	10/40			10/40
				D
				Z

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願平8-176214	(71) 出願人	000005108 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地
(22) 出願日	平成8年(1996) 7月5日	(72) 発明者	井川 孝子 茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株 式会社日立製作所日立研究所内
		(72) 発明者	小松 隆 茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株 式会社日立製作所日立研究所内
		(72) 発明者	鶴岡 重雄 茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株 式会社日立製作所日立研究所内
		(74) 代理人	弁理士 小川 勝男
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 可逆的に複数回の充放電が可能な電池

(57) 【要約】

【課題】 負極の体積エネルギー密度を向上し、コンパクトな電池を提供する。

【解決手段】 負極活物質にカーボンの周りに特定の酸化物を被覆したものを使用する。

【効果】 電池のコンパクト化を図れる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】負極、正極、リチウム塩を含む非水電解質からなる可逆的に複数回の充放電が可能な電池に関し、該負極における負極活物質に、リチウムを挿入、放出するカーボンを主体とする材料の周りにLi, Ge, Sn, Pb, Sb, Bi, B, Al, Si, Inから選ばれた少なくとも1種を含む酸化物を被覆したものを使用することを特徴とする負極およびそれを用いた電池。

【請求項2】該酸化物が非晶質であることを特徴とする請求項1に記載の負極およびそれを用いた電池。

【請求項3】請求項1あるいは2に記載の負極あるいは電池を用いた電池使用システム。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は可逆的に複数回の充放電が可能な電池に係り、特に非水電解液を用いた二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、二次電池はパソコンや携帯電話などの電源として、あるいは電気自動車や電力貯蔵用の電源として、なくてはならない重要な構成要素の一つとなっている。

【0003】携帯型コンピュータ（ペンコンピュータと呼ばれるものも含む）や携帯情報端末(Personal Digital Assistant、あるいはPersonal Intelligent Communicator、あるいはハンドヘルド・コミュニケーター）といった移動体通信（モバイル・コンピューティング）が必要とされる要求として、小型化、軽量化が挙げられる。しかし、液晶表示パネルのバックライトや描画制御によって消費される電力が高いことや、二次電池の容量が現状ではまだ不十分であることなどの点から、システムのコンパクト化が難しい状況にある。

【0004】さらに、地球環境問題の高まりとともに排ガスや騒音を出さない電気自動車に関心を集めている。しかし、車体に対して電池の占める体積が極めて大きいことや、電池の総重量が著しく重いなどから、車内のスペースが狭い、車体の安定性が悪い、加速性が悪いなどの問題点が生じている。これらもまた、二次電池のエネルギー密度が低いことが原因となっている。

【0005】二次電池を用いたシステムの小型化を実現させるには、二次電池のエネルギー密度を現在よりもさらに増加させる必要がある。非水電解液を用いた二次電池用負極材料としては、リチウム金属やナトリウム金属、これらを用いた合金が代表的であるが、充放電の間にリチウム金属やナトリウム金属が樹枝状に析出し、内部短絡を起こしたり、発火したりする欠点を有する。これに対し、リチウム金属やナトリウム金属が樹枝状に析出しないことから安全性の面で有利である、リチウムを可逆的に挿入放出できる炭素を主体とする材料が実用化されている。この材料の欠点は、真密度が低いために体

積当りのエネルギー密度が低いことにある。高エネルギー密度化を図るためには、炭素材料の持っている体積当りのエネルギー密度を向上させる必要がある。例えば、リチウム二次電池用負極においてカーボン層の表面にリチウム合金からなる多孔性の層を形成する（特開平7-326342号）、リチウム系金属層とカーボン層との積層構造を有する粒状物を用いる（特開平7-326345号）、黒鉛とリチウム含有金属酸化物からなる混合体を用いる（特開平8-7886号）などがある。

10 【0006】

【発明が解決しようとする課題】非水電解液を用いた二次電池のエネルギー密度を現在よりもさらに増加させるためには、二次電池用負極材料の体積エネルギー密度の向上が必要である。カーボン層の表面に体積当りのエネルギー密度の高いリチウム合金からなる層を形成することにより、エネルギー密度の向上が期待できる。しかし、リチウム合金は樹枝状析出物を形成しやすいため、安全性の面で問題が残る。リチウム系金属層とカーボン層との積層構造を有する粒状物を用いる場合にも同様である。また、黒鉛とリチウム含有金属酸化物からなる混合体を用いる場合にも体積当りのエネルギー密度の高いリチウム含有金属酸化物が存在することにより、エネルギー密度は増加する。しかし、黒鉛とリチウム含有金属酸化物とでは充電作動電位、すなわちリチウム挿入電位が異なるため、黒鉛とリチウム含有金属酸化物が均一に混合されていないと、リチウムが局所的に金属として析出し、短絡や発火等の事故を起こしやすい。

【0007】このように、二次電池用負極材料の体積エネルギー密度の向上を図るのに有効な方法はあまり見出されていない。

【0008】本発明は体積当りのエネルギー密度が従来のものより向上し、かつ短絡や発火のない安全性の高い二次電池用負極材料を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明の電池および負極は、負極活物質として、リチウムを挿入、放出するカーボンを主体とする材料の周りにLi, Ge, Sn, Pb, Sb, Bi, B, Al, Si, Inから選ばれた少なくとも1種を含む酸化物を被覆したものを使用することを特徴とする。リチウムを挿入、放出するカーボンを主体とする材料としては、天然黒鉛（燐状黒鉛、燐片状黒鉛、土状黒鉛など）、人造黒鉛、石油系ピッチコークス、石炭ピッチコークス、中空状炭素分子（フラーレン）、中空状炭素繊維（ナノチューブ）、非晶質カーボン等がある。これらのカーボンに銀、錫、銅、亜鉛、鉛等の金属を担持あるいはめっきしたものを使用しても良い。これらのカーボンの表面にLi, Ge, Sn, Pb, Sb, Bi, B, Al, Si, Inから選ばれた少なくとも1種以上を含む酸化物を被覆する。被覆する方法としては、酸化物のターゲットを用いてカーボン表面

にスパッタ等で酸化物層を被覆させるドライプロセスによる方法、金属を電解めっき、あるいは無電解めっきした後、酸化雰囲気中で熱処理して表面に酸化物皮膜を被覆させる方法、カーボンの表面に微粒子の酸化物を混合させながら機械的に融合させることによりカーボン表面に酸化物層を形成させる方法などがある。被覆の形状としては、膜状にカーボン表面を被覆しても、粒状にカーボン表面に複数個の粒子が付着してもよい。被覆する量をカーボンに対する酸化物の重量比で表すと、好ましくは80/20から20/80の範囲であり、さらに好ましくは60/40から40/60の範囲であり、最も好ましくは45/55から55/45の範囲である。この範囲とは、カーボンの放電容量特性と酸化物の放電容量特性とがほぼ同等となる領域を選択するのが良い。例えば、カーボンに放電容量が200mAh/gのものを使用し、酸化物に放電容量が800mAh/gのものを使用した場合には、カーボンに対する酸化物の重量比を20/80とする。これによりカーボンの放電容量特性と酸化物の放電容量特性とがほぼ同等となる。カーボンと酸化物の容量をほぼ同等の容量にすることにより、一方の材料だけが極端に使用されるということがないので、デンドライトが生成しにくく、短絡や発火等の危険のない複合型の負極材料が得られる。両者の混合によって重量当たりのエネルギー密度および体積当たりのエネルギー密度が大きく低下することのないように、また、一方の材料だけが極端に使われることによって起こる電流集中がないように、両者の放電容量が同等となる領域で使用する。また、カーボン表面に被覆することによって酸化物を混合させているため、通常の混合方法に比べて均一に酸化物が分散していることから、デンドライトが生成しにくい。本発明は両者の材料の長所の相乗効果によって高エネルギー密度化とサイクルの長寿命化を達成できるものであり、カーボン単独でも、酸化物単独でも得られない。

【0010】さらに本発明では該酸化物が非晶質であることを特徴とする。酸化物の負極としての充電反応は、酸素のマトリックス中に存在するLi, Ge, Sn, Pb, Sb, Bi, B, Al, Si, In等の元素と無秩序に固溶あるいは合金化する形でリチウムが挿入する。そのため、リチウムの挿入した後の酸化物は非晶質化する。従って、用いる酸化物は非晶質でも良い。この非晶質酸化物の充電電位はカーボンの充電電位に比べて低い。そのため、カーボンの外周に被覆することにより、カーボン中に取り込まれなかったリチウムをデンドライト析出させることなく非晶質の酸化物層内に取り込むことができる。

【0011】電解液としては、例えばプロピレンカーボネート、プロピレンカーボネート誘導体、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、ガンマブチラクトン、ジメチルカーボネート、

ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、1, 2-ジメトキシエタン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメチルスルフォキシド、1, 3-ジオキサラン、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキサラン、アセトニトリル、ニトロメタン、ギサンメチル、酢酸メチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、リン酸トリエステル、トリメトキシメタン、ジオキサラン誘導体、ジエチルエーテル、1, 3-プロパンサルトン、スルホラン、3-メチル-2-オキサゾリジノン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロフラン誘導体、ジオキサラン、1, 2-ジエトキシエタン、また、これらのハロゲン化物などからなる群より選ばれた少なくとも一つ以上の非水溶媒とリチウム塩、例えばLiClO<sub>4</sub>, LiBF<sub>4</sub>, LiPF<sub>6</sub>, LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, LiCF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>, LiAsF<sub>6</sub>, LiSbF<sub>6</sub>, LiB<sub>10</sub>Cl<sub>10</sub>, LiAlCl<sub>4</sub>, LiCl, LiBr, LiI, 低級脂肪族カルボン酸リチウム、クロロボランリチウム、四フェニルホウ酸リチウムなどからなる群より選ばれた少なくとも一つ以上の塩との混合溶液を用いることにより、本発明の負極活物質は良好な特性を示す。

【0012】正極活物質としてはリチウムを挿入、放出できるものであれば良いが、好ましくはリチウム含有遷移金属酸化物である。例えば、Li<sub>x</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Li<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>, Li<sub>x</sub>NiO<sub>2</sub>, Li<sub>x</sub>MnO<sub>2</sub>, Li<sub>x</sub>MaNi(1-a)O<sub>2</sub> (MはCo, V, Mn, Fe, B, Mg, Al, Cu, Crのうち選ばれた1つ以上の元素、a=0.01-0.95)である。

【0013】本発明の可逆的に充放電が可能な電池の用途は、特に限定されないが、例えばノートパソコン、ペン入力パソコン、ポケットパソコン、ノート型ワープロ、ポケットワープロ、電子ブックプレーヤー、携帯電話、コードレスフォン子機、ページャー、ハンディターミナル、携帯コピー、電子手帳、電卓、液晶テレビ、電気シェーバー、電動工具、電子翻訳機、自動車電話、トランシーバー、音声入力機器、メモリーカード、バックアップ電源、テープレコーダー、ラジオ、ヘッドホンステレオ、携帯プリンター、ハンディークリーナー、ポータブルCD、ビデオムービー、ナビゲーションシステムなどの機器用の電源や、冷蔵庫、エアコン、テレビ、ステレオ、温水器、オープン電子レンジ、食器洗い器、洗濯機、乾燥器、ゲーム機器、照明機器、玩具、ロードコンディショナー、医療機器、自動車、電気自動車、ゴルフカート、電動カート、電力貯蔵システムなどの電源として使用することができる。また、民生用の他、軍需用、宇宙用としても用いることができる。

【0014】本発明の電池を使用することにより、体積当たりのエネルギー密度を向上できる。これにより、システムのコンパクト化が図れる。また、デンドライトシヨートが起こりにくく、長寿命で安全性の高い電池が得られる。

【0015】

【発明の実施の形態】以下具体例をあげ、本発明をさらに詳しく説明するが、発明の主旨を越えない限り、本発明は実施例に限定されるものではない。

【0016】（実施例1）負極材料として人造黒鉛と、これに被覆する被覆材料として（1） $\text{SnSiO}_3$ （2） $\text{Al}_2\text{O}_3$ （3） $\text{SnO}$ （4） $\text{SnO}_2$ （5） $\text{PbO}$ （6） $\text{Sb}_2\text{O}_3$ （7） $\text{LiBiO}_2$ （8） $\text{GeO}_2$ （9） $\text{B}_2\text{O}_3$ （10） $\text{In}_2\text{O}_3$ とをそれぞれ重量比で1：1となるように秤量した。これを遊星ボールミルを用いて回転数250rpm、Ar雰囲気中で15時間回転させ、被覆材料を黒鉛表面に被覆させた。この粉末を93重量％、結着剤としてポリフッ化ビニリデンを7重量％調製した合剤を用い、らいかい機で30分混練後、厚さ30ミクロンの銅箔の両面に塗布した。正極には $\text{LiCoO}_2$ 粉末を使用し、これを87重量％、導電剤としてアセチレンブラックを6重量％、結着剤としてポリフッ化ビニリ\*

\*デンを7重量％調製した合剤を用い、らいかい機で30分混練後、厚さ20ミクロンのアルミ箔の両面に塗布した。正負両極はプレス機で圧延成型し、端子をスポット溶接した後150℃で5時間真空乾燥した。微多孔性ポリプロピレン製セパレータを介して正極と負極を積層し、これを渦巻状に捲回し、アルミ製の電池缶に挿入した。負極端子は電池缶に、正極端子は電池蓋に溶接した。電解液には1molの $\text{LiPF}_6$ を1リットルのエチレンカーボネートとジエチルカーボネートの混合溶液に溶解したものを使用し、電池缶内に注液した。電池蓋をかして1400mAh容量の円筒型電池を作製した。電池は280mAで4.2Vまで充電後、280mAで2.7Vまで放電する定電流充放電を行い、サイクル寿命と体積エネルギー密度を評価した。結果を表1に示す。

【0017】

【表1】

表 1

	被 覆 材 料	体積エネルギー密度 (Wh/l)	サイクル寿命 (回)
実施例1	$\text{SnSiO}_3$	340	450
	$\text{Al}_2\text{O}_3$	320	480
	$\text{SnO}$	380	470
	$\text{SnO}_2$	360	460
	$\text{PbO}$	320	480
	$\text{Sb}_2\text{O}_3$	340	450
	$\text{LiBiO}_2$	370	480
	$\text{GeO}_2$	330	470
	$\text{B}_2\text{O}_3$	340	450
	$\text{In}_2\text{O}_3$	350	490
比較例1	なし	240	450
比較例2	$\text{SnO}$	340	120
比較例3	$\text{SnO}$	280	280

【0018】（比較例1）負極材料として人造黒鉛を93重量％、結着剤としてポリフッ化ビニリデンを7重量％調製した合剤を用い、厚さ30ミクロンの銅箔の両面に塗布した。実施例1と同様にして電池を作製した。サイクル寿命と体積エネルギー密度の結果を表1に示す。実施例1と比較して体積エネルギー密度が低い。

【0019】（比較例2）負極材料として人造黒鉛を47重量％、 $\text{SnO}$ を46重量％、結着剤としてポリフッ化ビニリデンを7重量％調製した合剤を用い、らいかい機で30分混練後、厚さ30ミクロンの銅箔の両面に塗布した。実施例1と同様にして電池を作製した。サイクル寿命と体積エネルギー密度の結果を表1に示す。実施例1と比較して寿命が短く、解体後、負極表面にリチウムのデンドライ析出物を観察した。

（比較例3）負極材料として人造黒鉛と $\text{SnO}$ を重量比で85：15となるように秤量した。これを遊星ボール※50

※ミルを用いて実施例1と同じ条件で $\text{SnO}$ を黒鉛表面に被覆させた。この粉末を93重量％、10重量％、結着剤としてポリフッ化ビニリデンを7重量％調製した合剤を用い、らいかい機で30分混練後、厚さ30ミクロンの銅箔の両面に塗布した。実施例1と同様にして電池を作製した。サイクル寿命と体積エネルギー密度の結果を表1に示す。実施例1と比較して寿命が短く、解体後、負極表面にリチウムのデンドライ析出物を観察した。また、実施例1と比較して体積エネルギー密度も低い。

【0020】（実施例2）負極材料としてAgを担持した非晶質カーボンと、これに被覆する被覆材料として（1） $\text{SnSiO}_3$ （2） $\text{Al}_2\text{O}_3$ （3） $\text{SnO}$ （4） $\text{SnO}_2$ （5） $\text{PbO}$ （6） $\text{Sb}_2\text{O}_3$ （7） $\text{LiBiO}_2$ （8） $\text{GeO}_2$ （9） $\text{B}_2\text{O}_3$ （10） $\text{In}_2\text{O}_3$ とをそれぞれ重量比で1：1となるように秤量した。実施例1と同様にして合金表面に被覆させ、これを用いて電池を作

製した。サイクル寿命と体積エネルギー密度の結果を表 \*【0021】  
2に示す。 \* 【表2】

表 2

	被 覆 材 料	体積エネルギー密度 (Wh/l)	サイクル寿命 (回)
実施例1	SnSiO <sub>3</sub>	380	480
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	390	400
	SnO	410	460
	SnO <sub>2</sub>	350	420
	PbO	360	470
	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	380	420
	LiBiO <sub>2</sub>	390	460
	GeO <sub>2</sub>	380	410
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	360	450
	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	340	490

【0022】

※向上できるので、電池のコンパクト化が図れる。

【発明の効果】本発明によれば、体積エネルギー密度が※

フロンページの続き

(72)発明者 山内 修子

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株  
式会社日立製作所日立研究所内

(72)発明者 堂園 利徳

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株  
式会社日立製作所日立研究所内

(72)発明者 村中 廉

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株  
式会社日立製作所日立研究所内

(72)発明者 吉川 正則

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株  
式会社日立製作所日立研究所内

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-021913

(43)Date of publication of application : 23.01.1998

---

(51)Int.Cl.

H01M 4/58  
H01M 4/02  
H01M 10/40

---

(21)Application number : 08-176214

(71)Applicant : HITACHI LTD

(22)Date of filing : 05.07.1996

(72)Inventor : IGAWA MICHIKO

KOMATSU YOSHIMI

TSURUOKA SHIGEO

YAMAUCHI SHIYUUKO

DOSONO TOSHINORI

MURANAKA TADASHI

YOSHIKAWA MASANORI

---

(54) BATTERY CHARGEABLE AND DISCHARGEABLE REVERSIBLY FOR PLURAL TIMES

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve the energy density per unit volume and prevent occurrence of short circuit and ignition by utilizing as a negative electrode active material a material produced by coating the surface of a carbon based material, to and from which lithium is intercalated and released, with a specified oxide.

SOLUTION: In a secondary battery containing a non-aqueous electrolytic solution, a material produced by coating the surface of a carbon-based material, to and from which lithium is intercalated and released, with an oxide containing one or more elements selected from Li, Ge, Sn, Pb, Sb, Bi, B, Al, Si, and In is used as a negative electrode active material. As the carbon based material, to and from which lithium is intercalated and released, natural graphite, artificial graphite, pitch coke, hollow carbon molecule, amorphous carbon, etc., may be usable. By using this battery, a system can be made compact. A battery in which short circuiting due to dendrite hardly occurs and which has a long life and high safeness is thus obtained.

---

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 30.09.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 07.05.2002

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

**\* NOTICES \***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The cell using the negative electrode and it which are characterized by using what covered the oxide containing at least one sort chosen as the surroundings of the material which makes a subject the carbon which inserts a lithium in the negative-electrode active material in this negative electrode, and is emitted to it from Li, germanium, Sn, Pb, Sb, Bi, B, aluminum, Si, and In about the cell which consists of nonaqueous electrolyte containing a negative electrode, a positive electrode, lithium salt, and in which the charge and discharge of multiple times are possible in reversible.

[Claim 2] The cell using the negative electrode and it according to claim 1 which are characterized by this oxide being amorphous.

[Claim 3] The cell use system using a negative electrode or a cell given in a claim 1 or 2.

---

[Translation done.]



\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to the cell in which the charge and discharge of multiple times are possible in reversible, especially relates to the rechargeable battery using nonaqueous electrolyte.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, the rechargeable battery is one of the important indispensable components as power supplies, such as a personal computer and a cellular phone, or an electric vehicle and the power supply for power storage.

[0003] A miniaturization and lightweight-ization are mentioned as a demand for which mobile communications (mobile computing), such as a carried type computer (what is called pen computer is included), and a Personal Digital Assistant (Personal Digital Assistant, Personal Intelligent Communicator, or handheld computer communicator), are needed. However, a difficult situation has miniaturization of a system from points, like that the power consumed by the back light of a liquid crystal display panel or drawing control is high, and the present condition of the capacity of a rechargeable battery is still inadequate.

[0004] Furthermore, the electric vehicle which makes neither exhaust gas nor noise with a rise of global environment problems attracts the interest. However, troubles, like acceleration nature with the bad stability of the body with a narrow space in the car is bad have arisen from the volume which a cell's occupies to the body being very large, and the AUW of a cell being remarkably heavy etc. It is the cause that these also have the low energy density of a rechargeable battery.

[0005] In order to make the miniaturization of the system using the rechargeable battery realize, it is necessary to make the energy density of a rechargeable battery increase from present further. Although the alloy using nonaqueous electrolyte using a lithium metal, a sodium metal, and these as a negative-electrode material for rechargeable batteries is typical, a lithium metal and a sodium metal deposit between charges and discharges at arborescence, and it has the fault which causes an internal short circuit or ignites. On the other hand, since neither a lithium metal nor a sodium metal deposits in arborescence, material which makes a subject the advantageous carbon which can carry out insertion discharge of the lithium in reversible in respect of safety is put in practical use. Since the fault of this material has low true density, that the energy density per volume is low has it. In order to attain high-energy density-ization, it is necessary to raise the energy density per volume which the carbon material has. For example, it is using the mixture (JP,8-7886,A) using the granular object (JP,7-326345,A) which has the laminated structure of the lithium system metal layer and carbon layer which form in the front face of a carbon layer the porous layer which consists of a lithium alloy in the negative electrode for lithium secondary batteries (JP,7-326342,A) which consists of a graphite and a lithium content metallic oxide etc.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] In order to make the energy density of the rechargeable

battery using nonaqueous electrolyte increase from present further, improvement in the volume energy density of the negative-electrode material for rechargeable batteries is required. By forming in the front face of a carbon layer the layer which consists of a lithium alloy with the high energy density per volume, improvement in an energy density is expectable. However, in order that a lithium alloy may tend to form an arborescence sludge, the problem in the field of safety remains. It is the same when using the granular object which has the laminated structure of a lithium system metal layer and a carbon layer. Moreover, when using the mixture which consists of a graphite and a lithium content metallic oxide, and a lithium content metallic oxide with the high energy density per volume exists, an energy density increases. However, since charge action potential, i.e., lithium insertion potential, differs, if the lithium content metallic oxide is not uniformly mixed with a graphite, a lithium will deposit as a metal locally and it will be easy to cause accident, such as a short circuit and ignition, by the graphite and the lithium content metallic oxide.

[0007] Thus, the method effective in aiming at improvement in the volume energy density of the negative-electrode material for rechargeable batteries is seldom found out.

[0008] It aims at offering a high negative-electrode material for rechargeable batteries of the safety which the energy density of this invention per volume improves from the conventional thing, and has neither a short circuit nor ignition.

[0009]

[Means for Solving the Problem] The cell and negative electrode of this invention are characterized by using what covered the oxide containing at least one sort chosen as the surroundings of the material which makes a subject the carbon which inserts a lithium and is emitted as a negative-electrode active material from Li, germanium, Sn, Pb, Sb, Bi, B, aluminum, Si, and In. As a material which makes a subject the carbon which inserts a lithium and is emitted, there are natural graphites (a phosphorus-like graphite, a phosphorus flaky graphite, earthy graphite, etc.), an artificial graphite, petroleum system pitch coke, coal pitch coke, a hollow-like carbon-content child (fullerene), a hollow-like carbon fiber (nanotube), amorphous carbon, etc. You may use what supported or galvanized metals, such as silver, tin, copper, zinc, and lead, for these carbon. The oxide containing at least one or more sorts chosen as the front face of these carbon from Li, germanium, Sn, Pb, Sb, Bi, B, aluminum, Si, and In is covered. There is a method of making an oxide layer form in a carbon front face etc. by making it unite mechanically, making the front face of the method by the dry process which makes a carbon front face cover an oxide layer with a spatter etc., using the target of an oxide as a method of covering, the method of heat-treating a metal by the oxidizing atmosphere, electrolysis plating or after carrying out electroless plating, and making a front face cover an oxide film, and carbon mix the oxide of a particle. As a configuration of covering, even if it covers a carbon front face in the shape of a film, two or more particles may adhere to a carbon front face granular. When the amount to cover is expressed with the weight ratio of an oxide to carbon, it is the range of 80/20 to 20/80 preferably, is the range of 60/40 to 40/60 still more preferably, and is the range of 45/55 to 55/45 most preferably. As for this range, it is good to choose the field where the service-capacity property of carbon and the service-capacity property of an oxide become almost equivalent. For example, when service capacity uses the thing of 200 mAh/g for carbon and service capacity uses the thing of 800 mAh/g for an oxide, the weight ratio of an oxide to carbon is made into 20/80. Thereby, the service-capacity property of carbon and the service-capacity property of an oxide become almost equivalent. Since it does not say that only one material is extremely used by making capacity of carbon and an oxide into an almost equivalent capacity, it is hard to generate a dendrite and the negative-electrode material of a compound die without risk, such as a short circuit and ignition, is obtained. It is used in the field in which both service capacity becomes equivalent so that the energy density per weight and the energy density per volume may not fall greatly by both mixture, and so that there may be no current concentration which takes place by using only one material extremely. Moreover, since the oxide is mixed by covering on a carbon front face and the oxide is distributing uniformly compared with the usual mixed method, it is hard to generate a dendrite. this invention cannot attain the formation of high-energy density, and the reinforcement of a cycle according to the synergistic effect of the advantage both material, and a carbon independent or an oxide independent are not

obtained.

[0010] Furthermore by this invention, it is characterized by this oxide being amorphous. A lithium inserts the charge reaction as a negative electrode of an oxide in elements, such as Li, germanium, Sn, Pb, Sb, Bi, B, aluminum, Si, In, etc. which exist in the matrix of oxygen, and the form dissolved or alloyed disorderly. Therefore, the oxide after a lithium inserts is made amorphous. Therefore, even when the oxide to be used is amorphous, it is good. The charge potential of this amorphous oxide can be incorporated in an amorphous oxide layer, without carrying out the dendrite deposit of the lithium which was not incorporated in carbon by covering on the periphery of carbon since it is low compared with the charge potential of carbon.

[0011] As the electrolytic solution, for example Propylene carbonate, a propylene carbonate derivative, ethylene carbonate, butylene carbonate, vinylene carbonate, gamma butyl lactone, dimethyl carbonate, diethyl carbonate, methylethyl carbonate, 1, 2-dimethoxyethane, 2-methyl tetrahydrofuran, a dimethyl sulfoxide, 1, 3-dioxolane, a formamide, a dimethylformamide, a dioxolane, an acetonitrile, a nitromethane, methyl formate, methyl acetate, a methyl propionate, an ethyl propionate, trialkyl phosphate, trimethoxy methane, a dioxolane derivative, Diethylether, 1, 3-propane ape ton, a sulfolane, 3-methyl-2-oxazolidinone, a tetrahydrofuran, a tetrahydrofuran derivative, a dioxolane, At least one or more non-aqueous solvents chosen from the group which consists of 1, 2-diethoxy ethane, these halogenides, etc., and lithium salt, for example,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiBF}_4$ , and  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiCF}_3$  --  $\text{SO}_3$  and  $\text{LiCF}_3$  --  $\text{CO}_2$  and  $\text{LiAsF}_6$  --  $\text{LiSbF}_6$  and  $\text{LiB}_{10}$  -- by using a mixed solution with at least one or more salts chosen from the group which consists of  $\text{Cl}_{10}$ ,  $\text{LiAlCl}_4$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{LiBr}$ ,  $\text{LiI}$ , a low-grade aliphatic carboxylic-acid lithium, a chloro borane lithium, 4 phenyl lithium borate, etc. The negative-electrode active material of this invention shows a good property.

[0012] Be [ what is necessary / just although a lithium can be inserted and emitted as a positive active material ], it is a lithium content transition-metals oxide preferably. For example, it is  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ ,  $\text{Li}_x\text{NiO}_2$  and  $\text{Li}_x\text{MnO}_2$ , and  $\text{Li}_x\text{MaNi}(1-a)\text{O}_2$  (one or more elements from which M was chosen among Co, V, Mn, Fe, B, Mg, aluminum, Cu, and Cr,  $a = 0.01-0.95$ ).

[0013] The use of the cell of this invention in which charge and discharge are possible in reversible Although not limited especially for example, a notebook computer, a pen input personal computer, a pocket personal computer, a note type word processor, a pocket word processor, an Electronic Book player, a cellular phone, and a cordless phon -- a cordless handset, a pager, a handy terminal, a pocket copy, an electronic notebook, a calculator, a liquid crystal television, and an electric shaver -- A power tool, an electronic translating machine, a car telephone, a transceiver, a voice input device, memory card, a backup power supply, a tape recorder, radio, a headphone stereo cassette tape recorder, a pocket printer, a handy cleaner, portable CD, a video movie, The power supply for devices, such as a navigation system As power supplies, such as a refrigerator, air-conditioner, television, stereo, calorifier, oven microwave oven, tableware washing machine, washing machine, oven, game machine machine, lighting device, toy, load conditioner, medical equipment, automobile, electric vehicle, golf khat, electric khat, and power storage system It can be used. Moreover, it can use also as the object for munitions besides a noncommercial use, and an object for space.

[0014] The energy density per volume can be improved by using the cell of this invention. Thereby, miniaturization of a system can be attained. Moreover, dendrite short-circuit cannot take place easily, it is long lasting and the high cell of safety is obtained.

[0015]

[Embodiments of the Invention] Although an example is given below and this invention is explained in more detail, unless the main point of invention is exceeded, this invention is not limited to an example.

[0016] (Example 1) As a negative-electrode material, as covering material covered to this, weighing capacity of (1)  $\text{SnSiO}_3$ (2)  $\text{aluminum}_2\text{O}_3$ (3)  $\text{SnO}$ (4)  $\text{SnO}_2$ (5)  $\text{PbO}$ (6)  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ (7)  $\text{LiBiO}_2$ (8)  $\text{GeO}_2$ (9)  $\text{B}_2\text{O}_3$ (10)  $\text{In}_2\text{O}_3$  was carried out to the artificial graphite so that it might be set to 1:1 by the weight ratio, respectively. This was rotated in rotational frequency 250rpm and Ar atmosphere for 15 hours using the planet ball mill, and the graphite front face was made to cover covering material. This powder was applied to both sides of copper foil with a thickness of 30 microns for the polyvinylidene fluoride after

30-minute \*\*\*\* with the stone milling machine using the mixture prepared 7% of the weight as 93 % of the weight and a binder. In a positive electrode, it is  $\text{LiCoO}_2$ . Powder was used and this was applied to both sides of aluminum foil with a thickness of 20 microns after 30-minute \*\*\*\* with the stone milling machine using the mixture which prepared acetylene black as an electric conduction agent 87% of the weight, and prepared the polyvinylidene fluoride 7% of the weight as a binder 6% of the weight. After positive/negative two poles carried out rolling molding with the press machine and carried out spot welding of the terminal, the vacuum drying of them was carried out at 150 degrees C for 5 hours. The laminating of a positive electrode and the negative electrode was carried out through the separator made from fine porosity polypropylene, this was wound spirally, and it inserted in the cell can made from aluminum. The negative-electrode terminal was welded to the cell can, and the positive-electrode terminal was welded to the cell lid. In the electrolytic solution, it is one mol.  $\text{LiPF}_6$  What was dissolved in the mixed solution of 1l. ethylene carbonate and diethyl carbonate was used, and it poured in in the cell can. The cylindrical cell of 1400mAh capacity was produced for the cell lid in total. The constant-current charge and discharge to which a cell discharges to 4.2V by 280mA, and discharges to 2.7V by 280mA after charge were performed, and the cycle life and the volume energy density were evaluated. A result is shown in Table 1.

[0017]

[Table 1]

表 1

	被 覆 材 料	体積エネルギー密度 (Wh/l)	サイクル寿命 (回)
実施例 1	$\text{SnSiO}_3$	340	450
	$\text{Al}_2\text{O}_3$	320	480
	$\text{SnO}$	380	470
	$\text{SnO}_2$	360	460
	$\text{PbO}$	320	480
	$\text{Sb}_2\text{O}_3$	340	450
	$\text{LiBiO}_2$	370	480
	$\text{GeO}_2$	330	470
	$\text{B}_2\text{O}_3$	340	450
	$\text{In}_2\text{O}_3$	350	490
比較例 1	な し	240	450
比較例 2	$\text{SnO}$	340	120
比較例 3	$\text{SnO}$	280	280

[0018] (Example 1 of comparison) It applied to both sides of copper foil with a thickness of 30 microns using the mixture which prepared the artificial graphite as a negative-electrode material, and prepared the polyvinylidene fluoride 7% of the weight as a binder 93% of the weight. The cell was produced like the example 1. The result of a cycle life and a volume energy density is shown in Table 1. It compares with an example 1 and a volume energy density is a low.

[0019] (Example 2 of comparison) It applied to both sides of copper foil with a thickness of 30 microns after 30-minute \*\*\*\* with the stone milling machine using the mixture which prepared  $\text{SnO}$  for the artificial graphite 47% of the weight as a negative-electrode material, and prepared the polyvinylidene fluoride 7% of the weight as a binder 46% of the weight. The cell was produced like the example 1. The result of a cycle life and a volume energy density is shown in Table 1. As compared with the example 1, the life was short, and the DIN dry sludge of a lithium was observed on the negative-electrode front face after demolition.

(Example 3 of comparison) As a negative-electrode material, weighing capacity of an artificial graphite and the  $\text{SnO}$  was carried out so that it might be set to 85:15 by the weight ratio. The graphite front face

was made to cover SnO with the same conditions as an example 1 for this using a planet ball mill. This powder was applied to both sides of copper foil with a thickness of 30 microns for the polyvinylidene fluoride after 30-minute \*\*\*\* with the stone milling machine using the mixture prepared 7% of the weight as 93 % of the weight, 10 % of the weight, and a binder. The cell was produced like the example 1. The result of a cycle life and a volume energy density is shown in Table 1. As compared with the example 1, the life was short, and the DIN dry sludge of a lithium was observed on the negative-electrode front face after demolition. Moreover, it compares with an example 1 and a volume energy density is also a low.

[0020] (Example 2) As the amorphous carbon which supported Ag as a negative-electrode material, and covering material covered to this, weighing capacity of (1) SnSiO<sub>3</sub>(2) aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(3) SnO(4) SnO<sub>2</sub>(5) PbO(6) Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(7) LiBiO<sub>2</sub>(8) GeO<sub>2</sub>(9) B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(10) In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was carried out so that it might be set to 1:1 by the weight ratio, respectively. The alloy front face was made to cover like an example 1, and the cell was produced using this. The result of a cycle life and a volume energy density is shown in Table 2.

[0021]

[Table 2]

表 2

	被覆材料	体積エネルギー密度 (Wh/l)	サイクル寿命 (回)
実施例 1	SnSiO <sub>3</sub>	380	480
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	390	400
	SnO	410	460
	SnO <sub>2</sub>	350	420
	PbO	360	470
	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	380	420
	LiBiO <sub>2</sub>	390	460
	GeO <sub>2</sub>	380	410
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	360	450
	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	340	490

[0022]

[Effect of the Invention] According to this invention, since a volume energy density can improve, miniaturization of a cell can be attained.

[Translation done.]